Автор: проф. Ящук В.М.

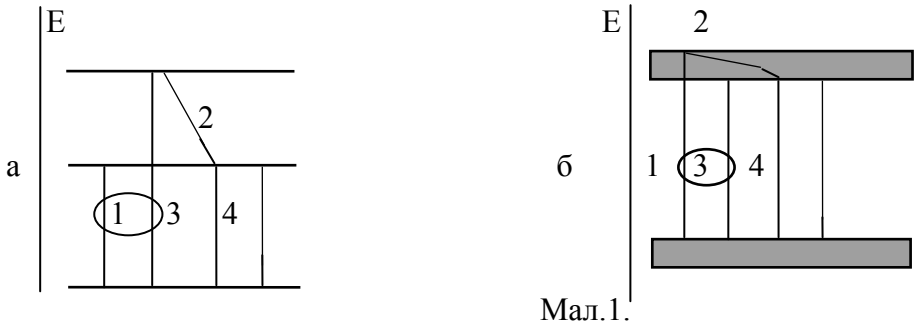
Вивчення енергетичної структури макромолекул поліепоксипропілкарбазола (ПЕПК)

Мета роботи. Дослідивши електронно-коливальне поглинання, флюоресценцію та фосфоресценцію, встановити положення синглетних та триплетних електронно-коливальних рівнів макромолекул ПЕПК.

1. Теоретичні відомості. Особливості електронних збуджених станів π-електронмістких макромолекул

1.1 Енергетика π-електронних систем

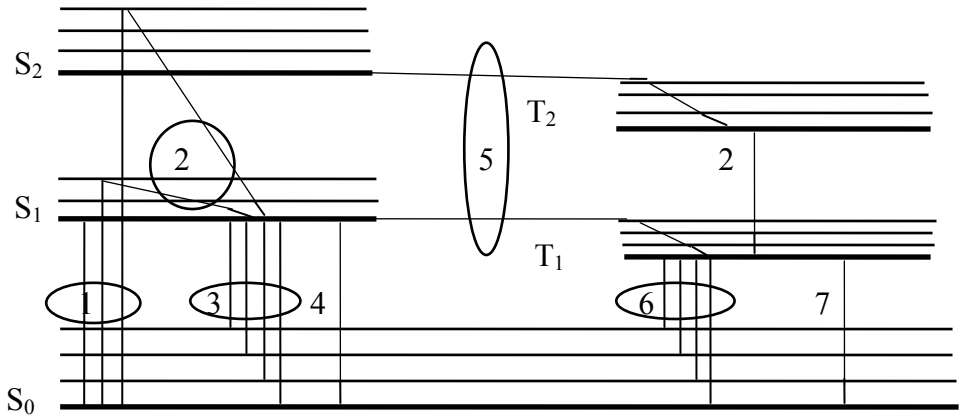
Квантовомеханічні розрахунки та експериментальні дослідження свідчать, що енергетична структура середовищ залежно від типу речовин, їх агрегатного стану може бути різною. Це може бути як система дискретних, чи квазидискретних рівнів (мал.1,а),



Мал.1.

так і сукупність неперервних смуг дозволених енергій (мал.1,б). Фотофізичні процеси визначаються квантовими переходами (наприклад, 1,2,3,4 (мал.1)) у цих системах. Перший тип енергетичної структури характерний для молекулярних систем, в яких взаємодія між атомами в молекулах набагато сильніша, ніж взаємодія між окремими молекулами (гази, рідини, молекулярні кристали, полімери); другий тип має місце для середовищ, де сили взаємодії між молекулами значні (наприклад, неорганічні кристали).

Для молекулярних систем має місце квазидискретна енергетична структура, сформована електронними та коливальними рівнями. При розгляді енергетичної структури молекулярних систем в основному використовують таку енергетичну діаграму:



Мал.2.

S_0, S_1, T_1, T_2 - електронні синглетні та триплетні рівні (відповідно спін системи рівний нулю та одиниці). Над "чисто" електронними рівнями, (пов'язаними зі зміною руху електронів) більш "щільно" розміщені коливні рівні (пов'язані з коливанням ядер).

Переходи між указаними рівнями і зумовлюють фотофізичні процеси:

1 - поглинання (~10-15с);

2 - S_2 - S_1, S_n - S_1, T_2 - T_1 - внутрішня конверсія між збудженими станами (~10-13с) (безвипромінюваний перехід);

3 - флюоресценція (~$10^{-9} \div 10^{-8}$с);

4 - S_1 - S_0 - внутрішня конверсія в основний стан (безвипро-мінювальна деградація збудження);

5 - S_2 - T_2, S_1 - T_1 - інтеркомбінаційна конверсія між збудженими станами;

6 - фосфоресценція (~$10^{-6} \div 10^{-3}$с);

7 - T_1 - S_0 - інтеркомбінаційна конверсія в основний стан.

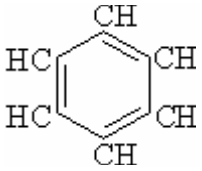
Як правило, для більшості органічних молекул основний стан синглетний. У деяких молекул основний стан - триплетний (спін дорівнює одиниці). Зокрема, до таких належить O_2- молекула, що бере участь у багатьох життєво важливих процесах.

Існують інші способи класифікації енергетичних рівнів, що грунтуються на властивостях хвильових функцій молекулярних систем. Один з них буде поданий нижче.

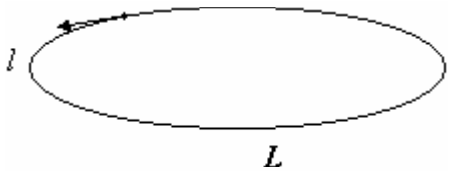
Дослідження фотофізичних процесів у молекулярних системах, проведені в інфрачервоній, видимій та ближній ультрафіолетовій областях спектра елекромагнітних хвиль, свідчать про те, що оптичні властивості органічних молекул та макромолекул у цьому діапазоні значною мірою визначаються π-електронними колективами, що містяться у спряжених зв'язках (спряженими називаються ковалентні одинарні та подвійні зв`язки, що чергуються. Подвійні зв`язки в послідовності спряження здійснюються π-електронами, які делокалізовані вздовж системи спряження.).

Існує декілька методів опису енергетичної структури молекул, що містять π-електронні системи [1]. Один з них, що дає задовільну оцінку енергетики цих систем, має в своїй основі так звану PEFO-модель (периметрична модель вільного електрона).

PEFO-модель базується на припущенні (значною мірою підтвердженому експериментально) про делокалізацію π-електронів по периметру молекули, утвореної атомами із спряженими зв'язками між ними. Прикладом такої молекули може бути бензол (мал.3):



Мал.3.



Мал.4.

Рух π-електрона в такій молекулі може бути представлений як циклічне переміщення по деякому замкнутому контуру (периметру молекули) довжиною L (мал.4).

Для розгляду цього руху введемо змінну X, яку будемо відраховувати вздовж контуру.

Будемо вважати, що лише вздовж роглядуваного контуру електрон вільний. Усі інші точки простору - нескінченно високий потенціальний бар'єр.

Запишемо рівняння Шредінгера для цієї системи

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x) \ , \tag{1}$$

де

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + U(x) \ . \tag{2}$$

Потенціальна енергія згідно із заданими умовами

$$U(x) = 0 \ . \tag{3}$$

Характеристичне рівняння:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}k^2 = E\ , \tag{4}$$

звідки $$k = \pm i\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}\ . \tag{5}$$

Розв'язок рівняння:

$$\psi(x) = C_1\, e^{i\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}x} + \ C_2\, e^{-i\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}x}\ , \tag{6}$$

де C_1 і C_2 - константи.

Умовою циклічності руху є

$$\psi(x) = \psi(x+L)\ , \tag{7}$$

тобто

$$C_1\, e^{i\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}x} + \ C_2\, e^{-i\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}x} = C_1\, e^{i\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}(x+L)} + \ C_2\, e^{-i\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}(x+L)}\ . \tag{8}$$

Така умова може бути реалізована, якщо

$$\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}L = 2q\pi\ , \quad \text{де}\ \ q = 0,\pm1,\pm2, \ldots \tag{9}$$

Звідси $$E = \frac{4q^2\pi^2\hbar^2}{2mL^2} = \frac{q^2h^2}{2mL^2}\ . \tag{10}$$

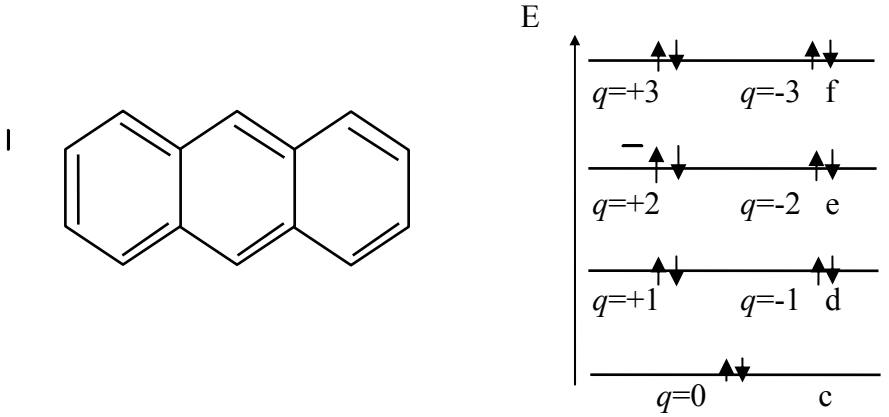
Таким чином, енергія електрона в такій системі приймає дискретні значення.

У спектроскопії положення енергетичних рівнів дають у хвильових числах (cm-1). У цьому випадку, якщо L виразити в ангстремах ($\mathring{A}$), зручно користуватися формулою

$$E(cm^{-1}) = 1{,}21\cdot10^6\,\frac{q^2}{L^2}\ . \tag{11}$$

Величину q називають орбітальним квантовим числом.

Для прикладу розрахуємо можливі значення енергії π-електронної системи молекули антрацена. У цій молекулі 14 атомів вуглецю С (взагалі, якщо спряжених у молекулі кілець n, то атомів С N=2·(2n+1)). Кожен атом вуглецю віддає в π-систему один π-електрон. Таким чином, усіх π-електронів - 14. Побудуємо енергетичну діаграму (схему рівнів)



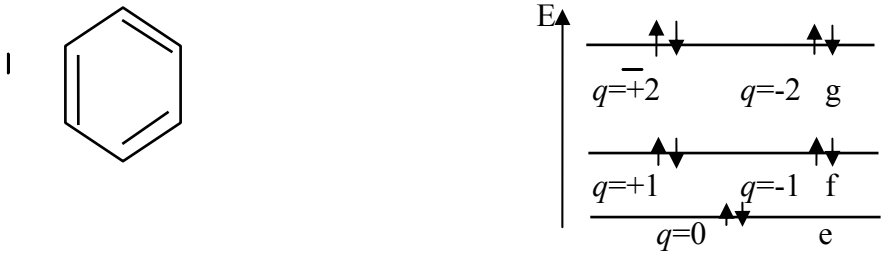
Мал.5.

цієї молекули. Очевидно (див. (11) для), самий низький енергетичний рівень відповідає q=0. На цьому рівні згідно з принципом Паулі може бути лише два електрони з різними спінами (будемо позначати кожен електрон (відповідно спін) стрілочкою ↑). Наступний рівень q=±1. Тут можна розмістити 4 електрони: два з q=1 і два з q=-1. Аналогічно

заповнюються рівні з q=±2 та q=±3. На цих чотирьох рівнях q=0,±1,±2,±3 і розміщаються всі 14 π-електронів антрацена. Згідно із систематикою Платта останній заповнений рівень позначається буквою f. Далі позначення вищих незайнятих рівнів йде по алфавіту: g, h .... Так

само для зайнятих нижчих рівнів: e, d, c, b ....

Приклад для молекули бензолу: атомів вуглецю 6; значить 6 - π-електронів. Як і в попередньому випадку нижній рівень відповідає q=0, його займають два π-електрони з протилежними спінами.



Мал.6.

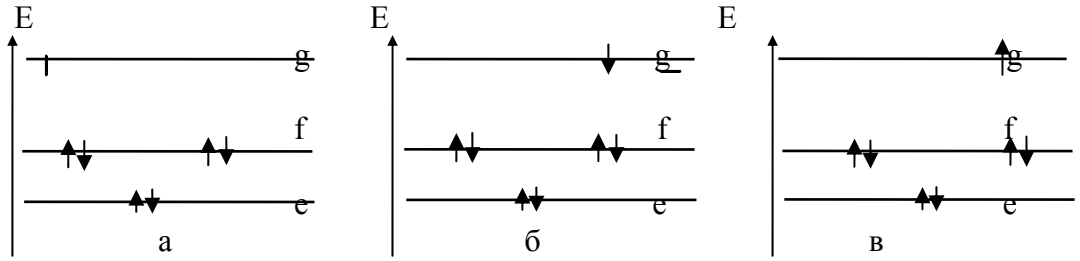
Наступний вищий рівень $q=\pm1$ заповнений чотирма електронами. Коли молекула бензолу знаходиться в незбудженому стані, рівень з $q=\pm2$ незаповнений (всі електрони знаходяться на перших двох рівнях). Збудження системи може призвести до переходу одного з електронів з рівня f на вільний рівень g. Таке збудження може відбутися, наприклад, за рахунок поглинання фотона, енергія якого повинна дорівнювати

$$E_{\Phi} = h\nu = E_g - E_f \ . \qquad (11')$$

Підрахуємо цю енергію. Згідно з (2.11)

$$E_g - E_f \ , \ cm^{-1} = 1{,}21 \cdot 10^6 \frac{q_g^2 - q_f^2}{L^2} \ . \qquad (12)$$

У даному випадку $E_g - E_f = 1{,}21 \cdot 10^6 \frac{2^2 - 1^2}{(6 \cdot 1{,}4)^2}$, $cm^{-1} \approx 5 \cdot 10^4 \ cm^{-1}$. (Експериментально отримане значення для бензолу $4{,}8 \cdot 10^4$ cm^{-1}).

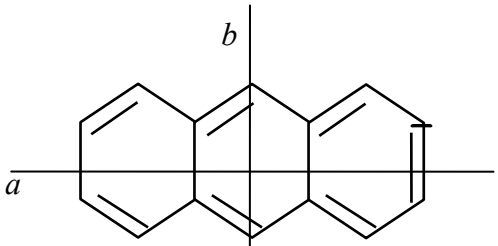


Мал.7.

Представлений розрахунок енергетичних рівнів не враховує можливість зміни напрямку спіна при переході. Дійсно, в незбудженому стані (наприклад, для бензолу (мал.7,а) спін системи дорівнює нулю (синглетний стан)). Формула (11) дає можливість оцінити енергію рівня системи, коли величина загального спіну не змінюється, тобто дорівнює нулю в даному випадку (мал.7,б). Такі рівні називаються синглетними (мультиплетність системи $2 \cdot S+1=2 \cdot 0+1=1$ у даному випадку). Однак можлива ситуація, коли напрямок спіну електрона змінюється при переході (такий перехід можливий при неоптичному збудженні) на протилежний (мал.7,в). Мультиплетність системи тоді дорівнює 3 (триплетний рівень), а її енергія менша за величиною, ніж обраховано за формулою (11). Тому збуджені триплетні рівні лежать нижче за відповідні синглетні.

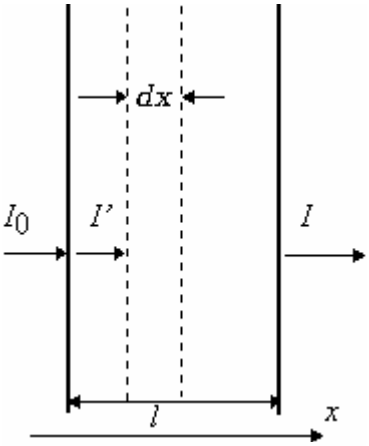
Для більш повної характеристики π-електронної системи також вводиться квантове число $Q=\left|\Sigma q_i\right|$. Очевидно, що в основному стані (збудження відсутнє) Q=0. Цей стан в PEFO-моделі позначають A. Стани з Q=1,2,... позначають B,C,D,.... Стани з $Q=2n$, $2n+1$, $2n+2$,... позначаються K,L,M,N,... (n - число кілець системи). Усі стани, окрім Q=0, двократно вироджені. Це виродження знімається у зв'язку з наявністю збурюючих полів атомів вуглецю. Кожен із станів Q=1,2,... розщеплюється на два стани, які позначаються індексами *a* і *b*. Аналіз хвильових функцій цих станів дає можливість зробити висновок про напрямок дипольних моментів переходів у ці стани, тобто про їх поляризацію. А саме: перехід у стан

L_a характеризується поляризацією паралельною довгій осі молекули а; перехід у стан L_b має поляризацію паралельну осі *b*. Для характеристики мультиплетності стану вводиться ще один індекс, наприклад, ^1L_a чи ^3L_b; 1,3 - синглетний та триплетний стани відповідно.



Мал.8

1.2 Процеси поглинання. Загальні характеристики



Мал.9

Якщо енергія фотонів, що розповсюджуються в молекулярних середовищах $E_\Phi \geq \Delta E$, де ΔE - енергетична різниця між основним та першим збудженим рівнем молекул, відбуваються процеси поглинання. Нехай є деяке однорідне середовище, на яке падає потік фотонів. I_0 - інтенсивність світлового потоку, що падає на речовину, I - після проходження шару речовини товщиною l (нагадаємо, що інтенсивність світла в системі СІ вимірюється в Дж/м2·с, а на практиці для даної довжини хвилі часто використовується розмірність фотон/см2·с). Виділимо нескінченно тонкий шар речовини товщиною dx. Припустимо, що на цей шар падає потік фотонів інтенсивністю *I'*. Кількість фотонів, що поглинається в шарі *dx*, пропорційна кількості фотонів, що падає на шар (*I'*), та його товщині *dx*. Тому інтенсивність світла після проходження шару зменшується на величину

$$dI' \sim -I'dx \,. \tag{13}$$

Або, якщо ввести коефіцієнт пропорційності:

$$dI' = -kI'dx \tag{14}$$

з (14) випливає, що коефіцієнт пропорційності k:

$$|k| = \frac{dI'}{I'dx} \,. \tag{15}$$

означає відносну зміну інтенсивності світлового потоку, що припадає на одиницю довжини. Величину k називають коефіцієнтом поглинання.

З (14): $\frac{dI'}{I'} = -kdx$, $\int_{I_0}^{I} \frac{dI'}{I'} = -k\int_0^l dx$,

$$I = I_0\, e^{-k\,l} \,. \tag{16}$$

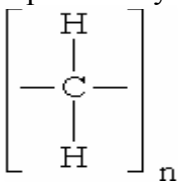
Це співвідношення відоме як закон Бугера - Ламберта.

Величина *k* в (16) відома під назвою "коефіцієнт поглинання" і є характеристикою як окремих структурних одиниць середовища, так і особливостей організації самого середовища. Можна показати, що величина *k* пропорційна ймовірності переходу молекулярної системи з основного стану в збуджений.

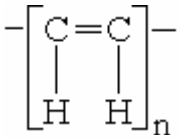
1.3 Типи органічних макромолекул

Особливості спектральних властивостей макромолекул полімерів в оптичному діапазоні енергій визначаються їх енергетичною структурою, а також електронними та

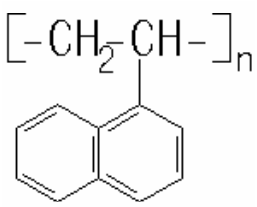
електронно-коливальними процесами, що відбуваються в них після поглинання фотонів або ж в результаті інших процесів, які призводять до виникнення збуджених станів у макромолекулах [2]. В свою чергу, система енергетичних станів макромолекул визначається їх просторовою будовою та специфікою внутрішньомакромолекулярних хімічних зв'язків. У цьому сенсі полімери умовно можна розділити на два класи: I - полімери, що не містять в своєму складі системи спряження (тобто π-електронні колективи); II - ті, що їх містять. До полімерів I класу можна віднести такі полімери, як поліетилен, поліхлорвініл і т.п.



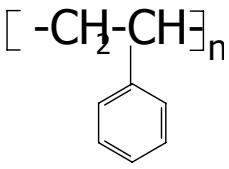
поліетилен
I



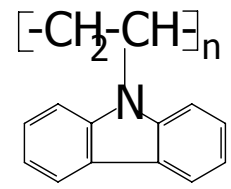
поліацетилен
II
(1)



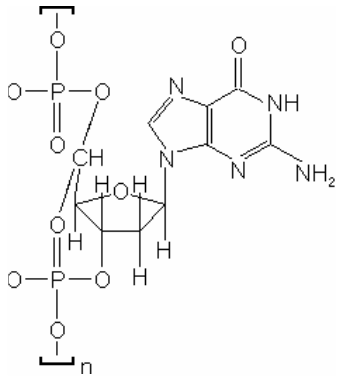
полівінілнафталін
II
(2)



полістирол
(полівінілбензол)
II
(2)



полівінілкарбазол
II
(2)



ланка ДНК, РНК
II(2)

Мал.10. Можлива класифікація полімерів за енергетичною структурою

Довгохвильові максимуми електронного поглинання цих полімерів знаходяться в області вакуумного ультрафіолету, тобто $\lambda_{max} < 200$ нм (така властивість зрозуміла хоча б з погляду на те, що одинарний π-зв'язок може бути збуджений фотоном з довжиною хвилі $\lambda \approx 165$ нм).

До полімерів класу II можна умовно віднести полімери, макромолекули яких містять π-електронні системи. В свою чергу, цей клас полімерів можна розподілити на два типи:

(1) Полімери, в яких система спряження розповсюджується на всю макромолекулу (π-електрони в ідеальному випадку делокалізовані по всій макромолекулі). Це макромолекули типу поліацетилену, поліфенілену. До такого типу молекул належить і β-каротин, який в енергетичному сенсі можна вважати низькомолекулярним аналогом поліацетилену.

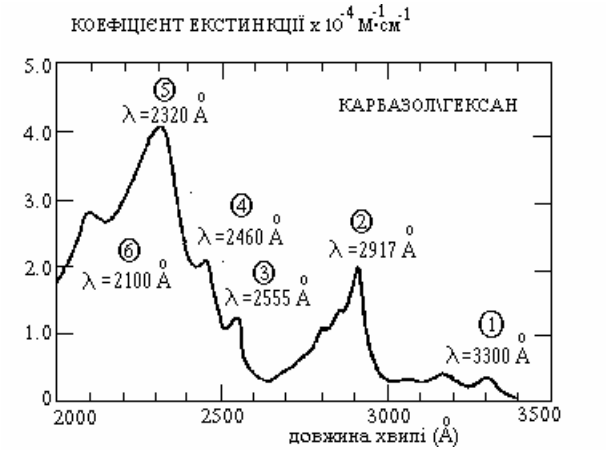
(2) Полімери, в макромолекулах яких π-електронні колективи локалізовані в окремих групах (так званих хромофорах). До полімерів такого типу можна віднести полістирол, полівінілнафталін, полівінілкарбазол і т.п., а також такі важливі біологічні системи як РНК та
ДНК.

Отже поглинання полімерів типу (1) пов'язане зі зміною стану π-електронних колективів, делокалізованих вздовж макромолекул, а тому спектри поглинання таких полімерів повинні залежати від довжини полімерного ланцюга, згідно, наприклад, з PEFO-моделлю [3,4].

Спектри поглинання полімерів, макромолекули яких можна віднести до типу (2), не залежать від довжини полімерного ланцюга, а в основному визначаються індивідуальними властивостями окремих ланок. В даному розділі представлені результати процесів поглинання саме полімерів типу (2).

1.4 Особливості поглинання полімерів

Як показано в ряді робіт [1,4-12], поглинання світла макромолекулами, що містять неспряжені між собою π-електронні групи, близьке за спектром до поглинання низькомолекулярних сполук, що містять в своєму складі подібні π-електронні системи. Тому, як правило, перша вібронна смуга в спектрі поглинання таких макромолекул (згідно з PEFO-моделлю) відповідає $^1A \rightarrow {}^1L_b$ -переходу, друга - $^1A \rightarrow {}^1L_a$, третя - $^1A \rightarrow {}^1B_b$, четверта - $^1A \rightarrow {}^1B_a$. Як правило, третя та четверта смуги в спектрах поглинання набагато інтенсивніша від першої та другої смуг. На мал.11 поданий типовий спектр поглинання ароматичної групи (карбазол).



Мал.11. Спектри поглинання молекул карбазолу [13]

Спектри поглинання розчинів та плівок полімерів близькі між собою, що ще раз підтверджує вищесказане. Однак, в зв'язку з впорядкуванням макромолекул в полімерній плівці можуть проявлятися ефекти зникнення деяких смуг, як вказано в роботі [13] для N-ізопропілкарбазола і в [14] для вінілкарбазола. Автори цих робіт спостерігали зменшення коефіцієнта екстинкції в другому електронному переході, який є поляризованим вздовж довгої осі π-електронної групи. На наш погляд, такий ефект можливий, якщо макромолекули в полімерному шарі орієнтовані своїми довгими осями (а) перепендикулярно до поверхні плівки.

Досить важливим для полімерів даного типу є так званий гіпохромний ефект, що проявляється в зменшенні коефіцієнта екстинкції при переході від полімера до відповідного низькомолекулярного аналогу. Величина ефекту коливається в межах від 10 %-до 50%, для макромолекул різного типу.

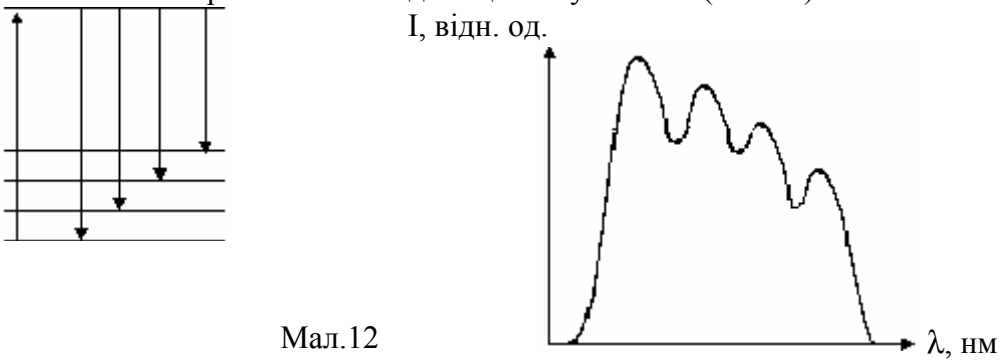
1.5 Люмінесценція. Загальні характеристики

Люмінесценція за визначенням С.І.Вавілова (1945 р.) - це випромінювання надлишкове над тепловим (надлишковість над тепловим у визначенні С.І.Вавілова означає, що інтенсивність люмінесцентного випромінювання перевищує інтенсивність теплового випромінювання для цієї ж довжини хвилі і з тією ж температурою) з тривалістю більшою ніж 10^{-10} с (таке визначення узгоджується з визначенням П.Прінгсхейма (Peter Pringshaim, 1948): "Молекули можуть бути приведені в збуджений стан без збільшення їх кінетичної енергії, тобто без нагріву системи. Випромінювання світла в таких умовах називається люмінесценцією"). Згідно із загальною схемою фотофізичного процесу (мал.2) люмінесценція молекул, як правило, зумовлена випромінювальними переходами $S_1 \rightarrow S_0$ (флюоресценція) та $T_1 \rightarrow S_0$ (фосфоресценція). Ці переходи відбуваються з різними імовірностями, що проявляється у величинах інтенсивності люмінесценції та її часі затухання. Необхідною умовою виникнення люмінесцентного випромінювання є збудження

системи. Залежно від способу збудження розрізняють такі типи люмінесценції: фотолюмінесценція, термолюмінесценція, хемілюмінесценція, триболюмінесценція, біолюмінесценція, радіолюмінесценція.

У той час, як дослідження процесів поглинання дає інформацію про центри поглинання, енергетичну структуру молекули, вивчення молекулярних характеристик дозволяє прослідкувати за динамікою фотофізичного процесу та дослідити канали дезактивації збудження.

Спектр люмінесценції - це залежність інтенсивності люмінесценції від довжини хвилі (нм) чи енергії фотонів (еВ). У спектроскопії в багатьох випадках замість енергії фотонів користуються так званим хвильовим числом $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$ ($см^{-1}$), що пропорційне енергії. По вісі ординат у спектрах люмінесценції, як правило, відкладається відносна величина, пропорційна кількості випромінених за одиницю часу квантів (мал.12).



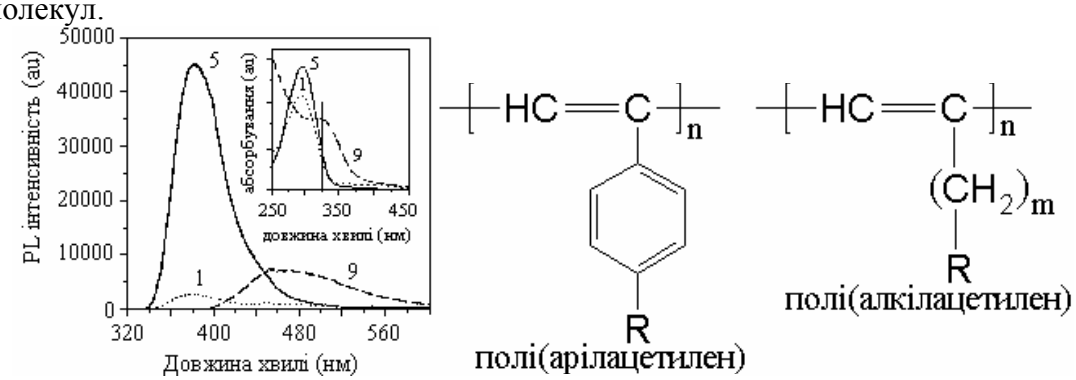
Мал.12

1.6 Флюоресценція π-електронмістких макромолекул

Флюоресцентні властивості полімерів, на відміну від особливостей процесів поглинання в них, визначаються не лише їх енергетичною структурою та ймовірністю відповідних переходів, але в багатьох випадках тими процесами, що відбуваються після поглинання фотону: перенесенням електронного збудження або носія електричного заряду, трансформацією макромолекули (фізична та хімічна і т.п.). Це призводить врешті-решт до того, що фотони поглинаються одними центрами, а випромінюються іншими. В зв'язку з останнім спектри випромінювання полімерів набагато складніші, ніж спектри їх поглинання. Що стосується особливостей енергетичної структури, то, як зазначалось вище, полімери можна умовно розподілити на 2 класи: I-полімери (типу поліетилена), що не мають в своєму складі π-електронних систем (спряжених зв'язків); II-полімери, що мають в своєму складі π-електронні системи.

Полімери, що належать до класу I, не проявляють власної люмінесценції. Якби така люмінесценція і мала місце, її спектр знаходився б у вакуумному ультрафіолеті. Однак даних про реєстрацію такої люмінесценції немає. Полімери II класу можна умовно теж розподілити на 2 типи: полімери типу 1 (β-каротин, поліацетилен), в макромолекулах яких існує загальна система спряження (π-електрони, делокалізовані по всій макромолекулі); полімери типу 2 (типу полістиролу, ДНК), в яких π-електронні колективи локалізовані в певних групах (хромофорах). Полімери першого та другого типу можуть проявляти флюоресценцію. Спектри власної флюоресценції полімерів типу 1 визначаються особливостями енергетичної структури π-електронної системи всієї макромолекули і повинні залежати згідно, наприклад, з PEFO-моделлю [2,3] від довжини макромолекули. Однак, в реальних умовах системи спряження на певних відстанях перериваються (що може бути пов'язано, наприклад. з дефектами в макромолекулах) і тому флюоресценція таких макромолекул (починаючи з певної їх довжини) визначається випромінюванням набору ділянок різної довжини π-електронної делокалізації в макромолекулі. Вважається [15], що великий Стоксів зсув для таких полімерів пов'язаний з міграцією збуджень між окремими неспряженими між собою

ділянками макромолекули та випромінювальною дезактивацією електронного збудження ділянками найбільшої довжини. Дійсно, спектральні дані (поглинання, флюоресценція, див.,наприклад, мал.13) свідчать, що π-електрони делокалізовані на невеликих ділянках макромолекул.



Мал.13.

Спектри флюоресценції та поглинання (вставка) полі(алкілацетилен)а (крива 5) і полі(арілацетилен)а (крива 1) (λзб=325 нм). Спектр флюоресценції розчину поліацетилена в тетрагідрафурані (крива 9) [16].

Останнім часом синтезовано макромолекули, в яких до спряженої (головної частини макромолекули) через гнучкі спейсери під'єднано хромофорні групи (наприклад, антрацену). Експериментально встановлено факт передачі енергії електронного збудження від цих хромофорів на спряжений ланцюг. Цікавим є той факт, що коли їх помістити в поліетиленову матрицю за допомогою спеціальної процедури, що орієнтує макромолекулу, то поглинання в області домішки не є поляризованим, а випромінювання основних макромолекул поляризоване.

Прикладом вказаних вище флюоресцентних полімерів типу 1 із загальним спряженням (conjugated polymers) можуть бути такі полімери, як поліфенілен [17], ПБО [16], поліацетилен, β-каротин, поліалкілацетилен, поліарілацетилен.

Як і в спектрах поглинання, в спектрах флюоресценції мономерів, полімерів та їх низькомолекулярних аналогів проявляються домішкові центри різного типу. Однак, флюоресценція полімерів значно чутливіша до наявності домішкових центрів (особливо, якщо енергетичні рівні цих центрів розташовані нижче енергетичних рівнів ланок полімерів) завдяки підводу енергії збудження до них від полімерних ланок, що поглинули фотони. Наявність домішкових центрів може проявлятись в: 1) гасінні власної флюоресценції; 2) виникненні домішкової флюоресценції (як молекулярної, так і ексиплексної); 3)домішковий центр може грати роль не лише пастки для мігруючих електронних збуджень (в результаті дії якої зменшується ймовірність підводу енергії збудження до «передексимерних» центрів), а й впливати на конформаційний стан макромолекули. Останнє приводить в ряді випадків до підсилення інтенсивності ексимерного випромінювання полімерів.

1.7 Фосфоресценція π-електронмістких макромолекул

У більшості полімерів можна створити умови, за яких спостерігається фосфоресценція - свічення, що пов'язане із забороненим по спіну $T \rightarrow S_0$ переходом. Особливості цього процесу в полімерах даного типу в основному визначаються типом хромофорних груп, що входять до складу макромолекул. Як відомо, інтеркомбінаційна заборона порушується за рахунок дії внутрішнього чи зовнішнього збурення. Такі збурення можуть бути пов'язані з взаємодією між орбітальними та спіновими моментами електронів. З урахуванням спін-орбітального зв'язку хвильова функція у хромофорної групи може бути подана у вигляді:

$$\psi = \psi_T^0 + \lambda\psi_S^1, \qquad (17)$$

де ψ_T^0 - хвильова функція незбуреного триплетного стану, ψ_S^1 - хвильова функція синглетного стану, що «підмішується»,

$$\lambda = \left| \frac{\int \psi_S^{1*} \hat{\mathrm{H}}_{S0} \psi_T^0 d\tau}{\mathrm{E'}_S - \mathrm{E}_T} \right|, \tag{18}$$

E_T - енергія триплетного стану ψ_T^0, E_S - енергія синглетного стану ψ_S^1. Момент переходу:

$$D_{TS_0} = e\int \psi_T^{0*} \mathrm{r} \psi_S^0 d\tau + \lambda e \int \psi_S^{1*} \mathrm{r} \psi_S^0 d\tau \approx \lambda e \int \psi_S^1 \mathrm{r} \psi_S^0 d\tau . \tag{19}$$

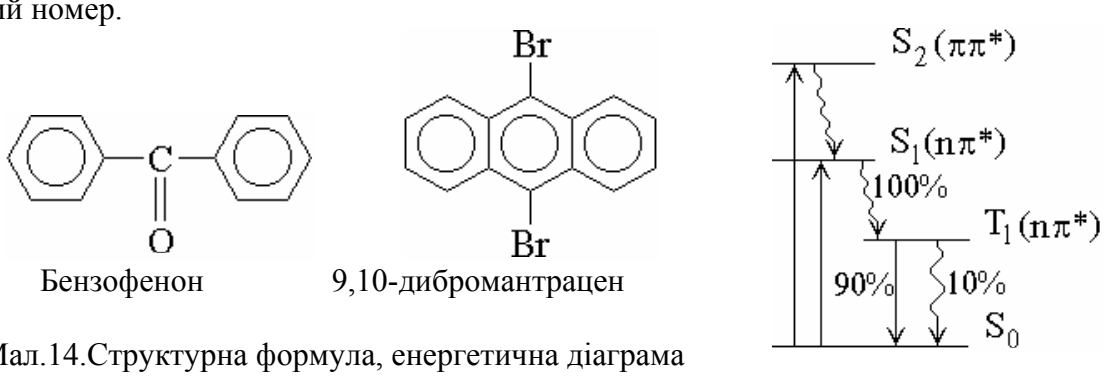
$\hat{\mathrm{H}}_{S0}$ - оператор спін-орбітальної взаємодії $\hat{\mathrm{H}}_{S0} = k\Theta\left(\hat{L}\hat{S}\right)$, $\hat{L}$ - оператор орбітального моменту електрона, що бере участь в переході; $\hat{S}$ - оператор спінового моменту електрона.

Таким чином, видно, що ймовірність випромінювального переходу $T \rightarrow S_0$ (тобто фосфоресценції) залежить значною мірою від двох параметрів:

(1) $E'_S - E_T$ (чим ближчі ці рівні, тим більша ймовірність переходу);

(2) Θ – параметр, величина якого визначається потенціальним полем ядер атомів, що входять до складу молекули. Зокрема, присутність важкого ядра (з великим Z) приводить до зростання величини Θ (ефект «важкого атома»).

Спін-орбітальна взаємодія інтенсивніша, коли електрон знаходиться на орбіталі, що проходить близько ядра [18]. Наприклад, для бензофенону (мал.14) в електронних переходах бере участь n-орбіталь, локалізована поблизу атома кисню. З тієї самої причини для більшості карбонільних сполук інтеркомбінаційні переходи відбуваються зі значно більшими швидкостями, ніж в інших сполуках. Ефект значний, коли ядро має високий атомний номер.



Бензофенон 9,10-дибромантрацен

Мал.14.Структурна формула, енергетична діаграма та схема квантових переходів для молекули бензофенону

Приєднання важкого атому приводить і до помітного S-T-поглинання (наприклад, перехід від антрацену до 9,10-дибромантрацену). Інтенсивність фосфоресценції тісно пов`язана також з імовірністю безвипромінювального $T\text{-}S_0$-переходу, яка тим більша, чим менша жорсткість середовища. Багато речовин проявляють фосфоресценцію саме в твердому стані. В той же час велику роль грає наявність та рухливість молекул кисню в даній речовині. Так, у випадку полівінілкарбазолу, як буде показано в наступному підрозділі, падіння інтенсивності фосфоресценції при переході від 77К до 300К значною мірою пов'язано зі зростанням коефіцієнта дифузії кисню в $\sim 10^4$ разів [19].

У ряді випадків фосфоресценція підсилюється, якщо збудження відбувається через комплекс з перенесенням заряду (КПЗ):

$$\left(DA\right)_0 \xrightarrow{h\nu} {}^1\left(DA\right) \rightarrow {}^3\left(DA\right) \rightarrow {}^3D + A_0 . \tag{20}$$

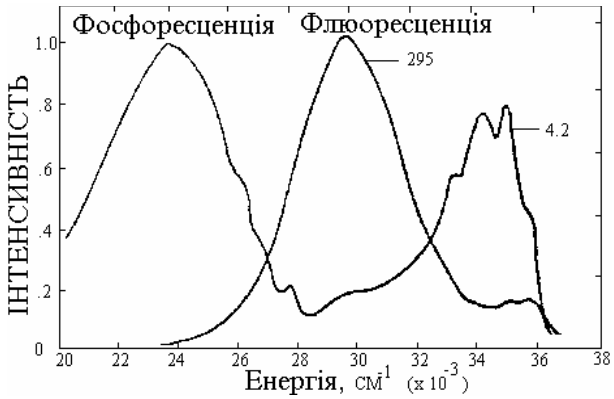
Прикладом може бути КПЗ нафталіна з 1,3,5-тринітробензолом (77 К).

Як правило, фосфоресценція спостерігається в твердих розчинах, порошках та плівках в широкому діапазоні температур. При високих температурах T≥300K фосфоресценція

полімерів спостерігається при створенні спеціальних умов. У загальному випадку в спектрах фосфоресценції полімерів проявляються дві характерні смуги: короткохвильова, структурна, та довгохвильова, безструктурна. Співвідношення вкладів цих смуг значною мірою залежить від температури, молекулярної маси, а також умови синтезу полімерів. Перша смуга близька до фосфоресценції відповідних низькомолекулярних аналогів і тому пов'язується з фосфоресцентним випромінюванням окремих ланок полімера; природа довгохвильової смуги була досить довгий час об'єктом дискусій [20]. Автори однієї з версій вважали, що дана смуга пов'язана з випромінюванням триплетних ексимерів. Дійсно, спектр довгохвильової фосфоресценції полімерів - безструктурна широка смуга з належним довгохвильовим зсувом максимума відносно першої смуги мономерної фосфоресценції. Температурна поведінка цієї смуги теж є характерною для ексимерів ; її відносна інтенсивність з пониженням температури спадає. Фосфоресценція зі структурним короткохвильовим спектром характерна в основному для розчинів низькомолекулярних полімерів при 77 K та при температурах, близьких до гелієвих, як для розчинів високо- і низькомолекулярних полімерів, так і для плівок та порошків [20,21]. Порошки та плівки гомополімерів при 77 K проявляють переважно безструктурну довгохвильову фосфоресценцію. Дослідження фосфоресценції ПВК та полівінілнафталіна приводять до висновку про існування двох центрів, відповідальних за фосфоресценцію полімерів з безструктурним спектром. Часи затухання фосфоресцентного випромінювання цих центрів, отримані для ПВК [22], рівні τ_1=7,9 с та $2\tau_2$=1,4 с. Саме в [22] центр з часом затухання τ=7,9 с та максимумом в спектрі фосфоресценції $\lambda\approx$500 нм вважається ексимерним. Полістирол також виявляє безструктурну фосфоресценцію [22]. Зі зниженням температури її інтенсивність сильно зростає, так що при 4,2 K ця фосфоресценція набагато інтенсивніша, ніж флюоресценція. Подібна фосфоресценція спостерігалася також і для розчинів низькомолекулярних речовин (нафталін, 1-хлорнафталін, фенантрен).

Дещо пізніше, аналогічно тому як виникла гіпотеза "ексимерів-2" для синглетних збуджень, з'явилась ідея "пасток-2" або ж "глибоких пасток" [22] для триплетних збуджень. Однак природа цих пасток не обговорювалась. Обидва типи фосфоресцентного випромінювання спостерігалися для полімерів та кополімерів, що містили в своєму складі бензольні, карбазольні, 7-бензокарбазольні та 11-бензокарбазольні хромофори. Як стверджують автори роботи [23], в плівках кополімерів полінафтилалкілметакрилату з метилметакрилатом та 9- фенантрілметилметакрилату з метилметакрилатом спостерігалась лише фосфоресценція зі структурним спектром, що незначно зсунутий в довгохвильовий бік відносно відповідних мономерних спектрів. Відмінною рисою затриманого випромінювання полімерів є наявність затриманої флюоресценції, яка виникає при анігіляції триплетних екситонів в макромолекулах.

Полістирол також проявляє безструктурну фосфоресценцію [22,24]. Зі зниженням температури її інтенсивність сильно зростає, так що при 4,2 K ця фосфоресценція набагато інтенсивніша, ніж флюоресценція [24] (мал.15). Таке зростання інтенсивності випромінювання при зниженні температури не характерне для ексимерів у полімерах. Є і ряд інших заперечень, сформульованих в наступних підрозділах, щодо ексимерного характеру безструктурної фосфоресценції полімерів.



Мал.15. Коректовані спектри люмінесценції плівок чистого полістиролу при 295 і 4,2 К. Плівки политі при температурі 295 К [24].

Варто зазначити, що існує альтернативне трактування природи безструктурної смуги фосфоресценції полімерів. Так, Лашков і Ермолаєв [25] припустили, що свічення, яке спостерігається, може бути пов'язаним з наявністю широкого набору неідентифікованих домішок у полімері. Цікавим також є передбачання Сугакова [26] про можливу появу довгохвильової безструктурної фосфоресценції у молекулярних кристалах при конденсації триплетних екситонів.

Нами показано [27] (детальніше буде розглянуто далі), що довгохвильова смуга належить оксидам, які виникають в полімері в процесі синтезу та зберігання полімеру. А "ексимероподібна" поведінка даної смуги (в залежності від температури та молекулярної маси) спричинена наявністю міграції енергії електроного триплетного збудження в макромолекулах.

1.8 Процеси перенесення електронних збуджень в π-електронмістких макромолекулач

Перенесення енергії електронного збудження в основному може здійснюватись двома механізмами: I - випромінювальним, II - безвипромінювальним.

В першому випадку передача енергії між атомами чи молекулами здійснюється за рахунок випромінювання фотону одними молекулами - донорами (Д) та поглинання їх іншими - акцепторами (А); в другому випадку - передача енергії здійснюється безвипромінювально від донорної збудженої молекули до акцепторної і реалізується за рахунок взаємодії між молекулами. Якщо передача енергії збудження здійснюється по синглетних рівнях, то говорять про синглет-синглетну передачу збудження. В обох випадках факт передачі енергії збудження може бути встановлений по ефекту гасіння флюоресценції молекули та виникненню сенсибілізованої флюоресценції А-молекули. В свою чергу, безвипроміннювальний шлях передачі збудження може бути (1) одноступінчатим та (2) багатоступінчатим. В останньому випадку говорять про міграцію енергії електронного збудження.

В тому випадку, якщо концентрація донорних молекул в матриці велика або ж вся матриця складається з донорних молекул, імовірність передачі енергії між якими значна, процес перенесення енергії до акцептора відбувається багатоступінчатим шляхом. Збудження, яке виникло на певній донорній молекулі, може мігрувати від молекули до молекули, раніше ніж захопиться пасткою або ж дезактивується випромінювальним або безвипромінювальним чином. Такий механізм може забезпечити перенесення енергії на значно більші відстані, ніж одноступінчатий; наприклад, в кристалах антрацена енергія синглетного збудження може переноситись на відстань 1000÷1500 Å. Ця властивість міграційного механізму в більшості випадків є його відмінною особливістю в порівнянні з одноступеневою передачею енергії. В роботах [28-30] розглянуто перенесення енергії при

порівняно великих концентраціях донорних молекул, коли на перенесення енергії від донора до акцептора істотно впливає міграція енергії по донорних молекулах; однак, концентрація донорних молекул не настільки велика, щоб для опису міграції енергії користуватись дифузійним наближенням. Для малих часів закон згасання люмінесценції такої системи згідно з [31,32] є неекспоненціальним і описується такою ж формулою як і для твердих розчинів при відсутності міграції енергії, для великих часів - згасання є експоненціальним. Мігруюче нейтральне електронне збудження прийнято називати екситоном. Саме перенесення енергії електроного збудження екситонами, поняття про які було введено Френкелем [33] у 1931 р., відповідальне за сенсибілізовану флюоресценцію незначної кількості домішкових молекул в кристалах. Вперше така флюоресценція спостерігалась Боуеном [34]. Ідея про транспорт енергії до місць її використання (центри фотохімічних реакцій та ін.) належить Франку і Теллеру [35]. Ними також введено уявлення про перенесення енергії хвильовими пакетами та локалізованими (некогерентними) екситонами.

Теорія екситонів у кристалах була розвинута Давидовим [36] і Аграновичем [37]. За визначенням Давидова, екситон - безструмовий(що не несе заряду) збуджений стан, який описується плоскою хвилею

$$\Psi_k(z,t)=A(k)\exp\{i\,[kz-\omega(k)t]\}. \qquad (3.1)$$

Енергія екситона у випадку $ka<<1$ може бути представлена у вигляді

$$\mathrm{E(k)} = \mathrm{E(0)} + \frac{\hbar^2 K^2}{2m_{ex}} \ , \qquad (3.2)$$

де E(0) - внутрішня енергія екситона, а другий доданок - його кінетична енергія. Більш адекватним є подання екситона за допомогою хвильового пакету

$$\Psi_{ex}(z,t) = \int_{K_0-\Delta K}^{K_0+\Delta K} A(K)\exp\{i[kz-\omega(k)t]\}dk \ , \qquad (3.3)$$

що описує збудження, яке розповсюджується вздовж осі Z кристалу зі швидкістю

$$\mathrm{V} = \frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{dk}} = \frac{\hbar K_0}{m_{ex}}, \left|m_{ex}\right| = \hbar^2 / 2M_z^f a_z^2 \Delta E_{ex} \ , \qquad (3.4)$$

де ΔE_{ex} - ширина екситонної зони; M^f_z - матричний елемент взаємодії між найближчими молекулами вздовж осі Z. Розмір хвильового пакту $l_0 = \frac{2\Delta K}{\pi}$, через час τ

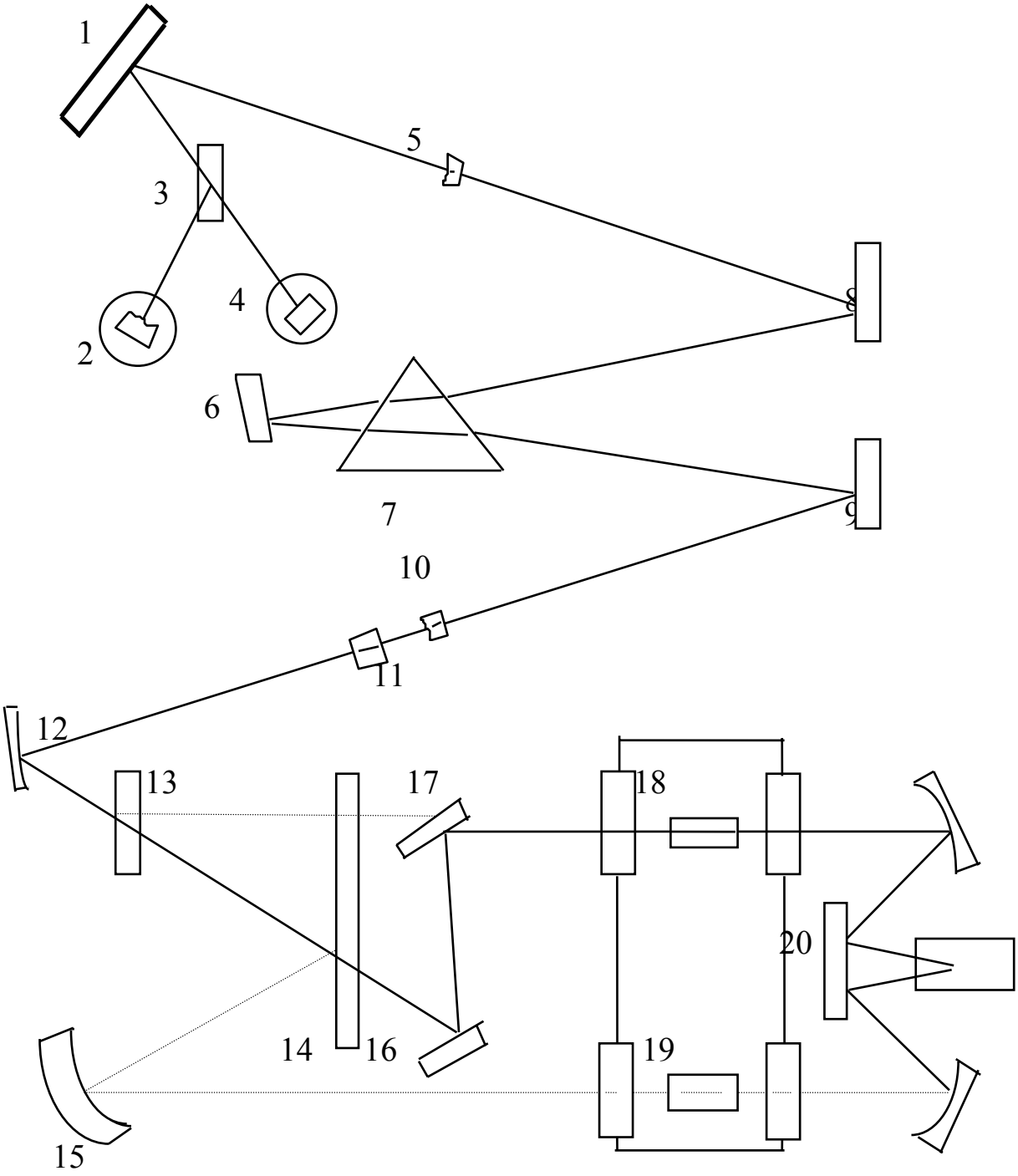
$$\ell_\tau = \sqrt{\ell_0^2 + (\hbar\tau / m_{ex}\ell_0)^2} \ . \qquad (3.5)$$

Давидов пов'язував зміну розмірів хвильового пакету з розширенням області кристала, яка охоплюється збудженням. Такого типу екситони називають когерентними. Існування екситонних станів зумовлює підтверджене експериментом [38] розщеплення смуг поглинання молекулярних кристалів і ряд інших ефектів. Насправді з часом розширюється просторова область середовища, в якій може знаходитись збудження, а не сама збуджена область. По суті питання зводиться до інтерпретації фізичного сенсу хвильової функції. У випадку сильної екситон-фононної взаємодії [39] рух екситону відбувається у вигляді стрибків між молекулами. Такий екситон має назву некогерентного. Стрибкова модель розроблялась в [40].

2. Опис експериментальної установки та методики експерименту

Спектри поглинання зніматимуться на спектрофотометрі "SPECORD UV - VIS M-40" в інтервалі 50000÷20000 обернених сантиметрів (схему приладу див. на мал.16). Вивчення спектрів люмінесценції проводитиметься на спектрографі ІСП-28 з фотоелектричною приставкою, що складається з скануючої вздовж фокальної площини спектрографа камери з

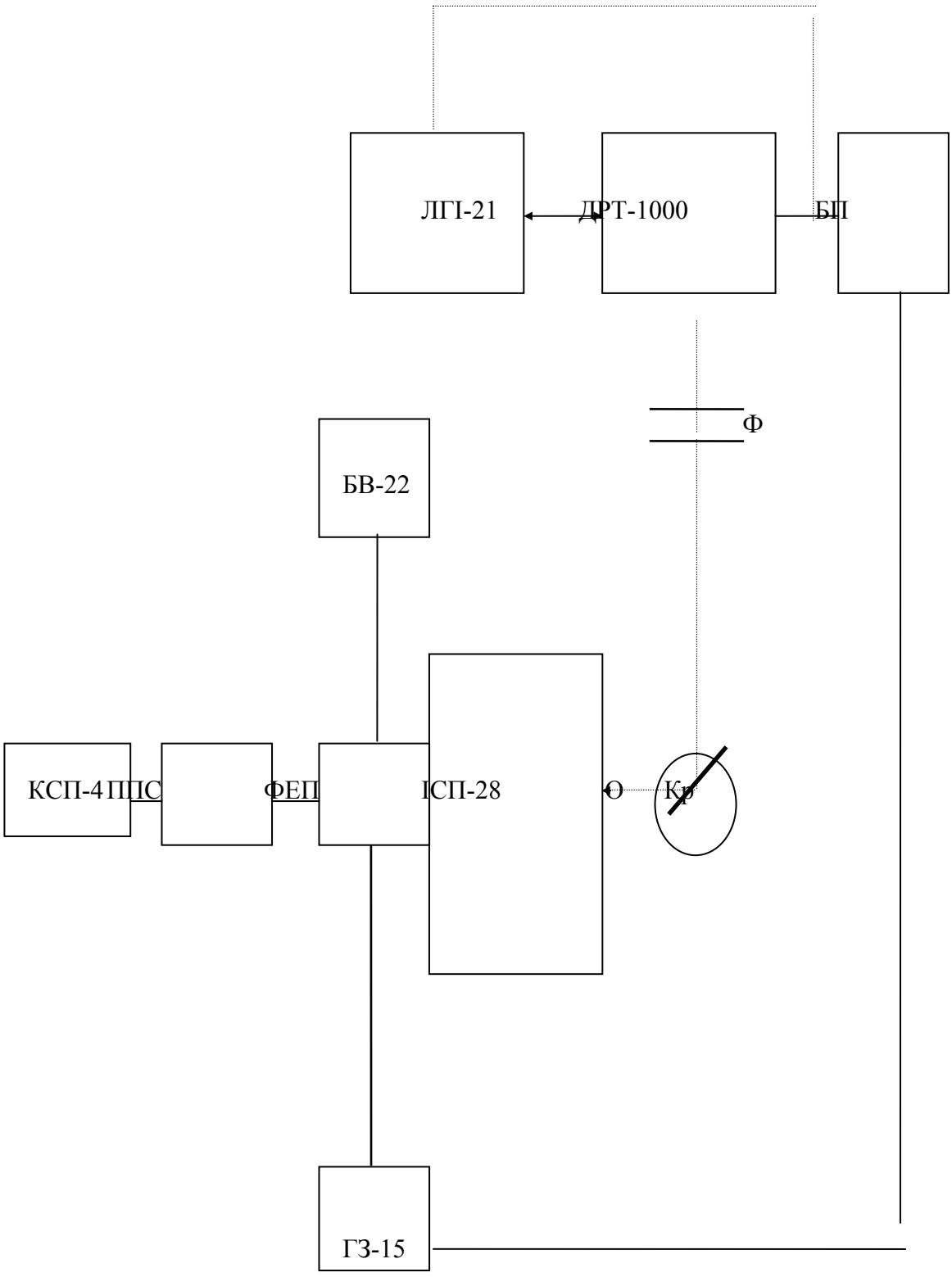
фотоелектронним помножувачем ФЕП 39А, підсилювача постйного струму СП-1М та електронного потенциометру КСП-4. Блок схема установки наведена на мал.17. Для збудження люмінесценції при роботі на ІСП-28 застосовувалась ртутна лампа ДРТ-1000 та азотний лазер ЛГІ-21 (довжина хвилі 337 нм). Необхідну спектральну ділянку відокремлювали за допомогою скляних фільтрів УФС-2 та ЖС-3 для довжини хвилі 313 нм.



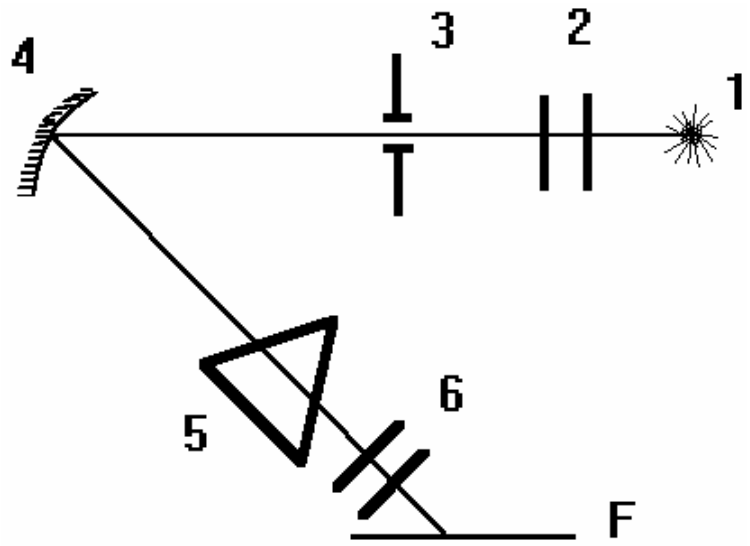
Мал.16

Оптична схема спектрофотометра Specord UVVIS

1 - Тороїдальне дзеркало
2 - Лампа розжарювання
3 - Рухливе плоске дзеркало
4 - Дейтерієва лампа
5 - Вхідна щілина монохроматора
6 - Дзеркало
7 - Призма з синтетичного кварца
8 - Коліматорне увігнуте дзеркало
9 - Фокусуюче увігнуте дзеркало
10- Вихідна щілина монохроматора
11. Циліндрична лінза
12. Тороїдальне дзеркало
13. Диск модулятора, що обертається
14. Секторне дзеркало, що обертається
15. Сферичне дзеркало каналу вимірювання
16. Сферичне дзеркало каналу вимірювання
17. Плоске дзеркало
18. Еталонна проба
19. Проба, що досліджується
20. Фотопомножувач



Мал.17. Блок-схема установки для спостереження спектрів люмінесценції



Мал.18. Оптична схема спектрографа ИСП - 28
1 - джерело світла; 2 - дволінзовий освітлювач; 3 - щілина; 4 - дзеркальний об`єктив колліматора; 5 - призма (кут заломлення 60); 6 - об`єктив.

3. Завдання

1. Приготувати розчин ПЕПК в диоксані (С~0.5.10-4 моль)
2. Записати спектр поглинання розчину ПЕПК в області 200-400 нм.
3. Записати спектри флюоресценції розчину ПЕПК при 77К та 293К.
4. Записати спектри фосфоресценції розчину ПЕПК.
5. Записати спектри люмінесценції порошку ПЕПК при 293К.
6. Дати трактування отриманим результатам.
7. Побудувати схему сигнлетних та трипоетних рівнів макромолекули ПЕПК.
8. Пояснити відмінності в спектрах

Література

1. Адаменко І.І., Булавін Л.А., Ящук В.М. Експериментальні методи молекулярної фізики. Частина 2. Фотофізичні методи дослідження молекулярних систем: Навчальний посібник для студентів фізичного факультету.- К.:РВЦ «Київський університет», 1997.- 26 с.
2. Yashchuk V.M. Migrating Electronic Excitations in π-electron-containing Polymers. //Molecular Crystals and Liquid Crystals. -1998. -Vol.324. -P.211-222.
3. Поуп М., Свенберг Ч. Электронные процессы в органических кристаллах.- М.: "Мир", 1985.- 543 с.
4. Platt.J.R. Classification of spectra of cata-condensed hydrocarbons // J. Chem. Phys.- 1949.- Vol.17.- P.484-495.
5. Klopffer W. Transfer of electronic excitation energy in polyvinylcarbazole // J.Chem.Phys.- 1969.- Vol.50, №6.- P. 2337-2345.
6. Ермолаев В. Л., Бодунов Е.Н., Свешникова Е.Б., Шахвердов Т.А. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. - Л.: Наука, 1977, -311с.
9. Файдыш А.Н., Ящук В.Н., Починок В.Я., Федорова Л.Н. Влияние миграции энергии электронного возбуждения НА люминесценцию N-винилкарбазола и поливинилкарбазола // Укр.физ.журн.- 1976.- Т.21, №9.- С.1528-1533.
16. John A.Osahemi, Samson A.Jenekhe. Efficient blue Luminescence of a Conjugated Polymer Exciplex // Macromolecules.- 1994.- Vol.27.- P.39-742.

17. Гиллет Дж. Фотофизика и фотохимия полимеров.- М.: "Мир", 1988.- 435 с.
18. Мак-Глин С., Адулин А., Киносита М.. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. М., Мир, 1972.
21. V.M.Yashchuk. Triplet excitons in π-electron containing polymers // Polimery.- 1999.- Vol.44, №7-8, P.475-480.
24. Vala M.To, Haebig Jr.J., Rice S.A. Experimental study of luminescence and excitation trapping in vinyl polymers, paracyclophanes and related compounds//J.Chem.Phys.-1965.-Vol.43.-P.886-897.
26. Сугаков В.И. О магнитных экситонных каплях в молекулярных кристаллах // Укр. физ. журн.- 1976.- Т.21, №5.- С.866-670.
27. V.M.Yashchuk, T.Yu.Ogul'chansky, A.Ya.Kal'nitskiy, Yu.T.Kononenko. Capture of triplet excitons by molecular oxygen on the surface of some polymers // Доповіді НАН України.- 1998.- №4.- С.121-123.
33. Frenkel J. On the transformation of light into heat in solids. Part II. // Phys. rev. -1931. -Vol.37. №10. -P.1276-1294.
34. Bowen E.J. Fluorescence of solids.// Nature. -1938. -Vol.142. -P.1081-1085.
35. Frank J., Teller E. Migration and photochemical action of excitation energy in crystals.// J.Chem. Phys. -1938. -Vol.6. -P.861-872.
36. Давыдов А.С. Теория молекулярных экситонов.- М.: Наука, 1968.- 296 с.
37. Агранович В.М. Теория экситонов.- М.: Наука, 1988.- 384 с.
38. Прихотько А.Ф. Электронные и колебательные уровни кристалла и молекулы нафталина. // Ж. эксперим. и теор. физ. -1949. -Т.19. -С.383-395.
39. Давыдов А.С. Теория твердого тела.- М.: Наука, 1976. -639с.
40. Агранович В.М., Галанин М.Д. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах.- М.: Наука, 1978.-384 с.